

воздуху. В образцах композиции ПММА – стекломиканит разряд, как правило, сопровождался разрывом исследуемого материала, что показано на рис. 7.

#### Выводы

1. В композициях с тонкими слоистыми материалами толщиной порядка 20...40 мкм (лакоткань, ПЭ и ПЭТФ пленки) развитие разряда сопровождается пробоем пленки и выходом канала на их внешнюю поверхность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лысенко А.Н. Электрическая прочность границы раздела полимерной композиционной изоляции: Дис. ... к.т.н. – Томск, 1986. – 168 с.
2. Воробьев Г.А., Похолоков Ю.П., Королев Ю.Д., Меркулов В.И. Физика диэлектриков (область сильных полей). – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 244 с.

2. В композициях слоистых материалов, имеющих толщину более 50...100 мкм (имидофлекс, стеклотекстолит, стекломиканит, стеклолакоткань и др.), происходит заглубление канала разряда в толщу и его последующее развитие по границе раздела клеящего лака и пленки.
3. На постоянном токе развитие разряда в композиционных материалах, как правило, сопровождается расслоением компонентов композиции за счет разогрева слоя клеящего лака.

3. Койков С.Н., Цикин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков и надежность диэлектрических деталей. – М.-Л.: Энергия, 1968. – 287 с.
4. Моделирование двумерных полей методом конечных элементов. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.tor.ru/elcut/contact\\_r.htm](http://www.tor.ru/elcut/contact_r.htm). – 2007.

Поступила 03.06.2008 г.

УДК 537.521.7:621.315.6

## ПОЛЕВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ЦИРКОНАТОМ ТИТАНАТА СВИНЦА

С.Н. Ткаченко, О.С. Гейфле, С.М. Лебедев

ОСП НИИ высоких напряжений ГОУ ВПО ТПУ  
E-mail: polymer@hvd.tsk.ru

Приведены результаты исследования полевых зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости полиэтилена, наполненного ультрадисперсным порошком цирконата титаната свинца. Установлено, что зависимость  $\epsilon^* = f(\epsilon')$  на комплексной плоскости до и после определенного уровня воздействующего напряжения аппроксимируется двумя функциями: линейной – при  $U \leq U_{0k}$  и дебаевской – при  $U > U_{0k}$ , где  $U_{0k}$  – значение напряжения при котором начинается нелинейная зависимость  $\epsilon^* = f(\epsilon')$ . Предложен способ расчета электрической прочности композиционных полимерных материалов по параметрам спектра диэлектрической релаксации.

#### Ключевые слова:

Диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность, полиэтилен, цирконат титанат свинца.

#### Введение

В [1] показано, что метод диэлектрической спектроскопии дает полную информацию о поведении композиционных полимерных материалов (КПМ) в слабом электрическом поле в определенном температурно-частотном диапазоне и позволяет прогнозировать изменение их свойств в зависимости от состава полимерной матрицы и концентрации наполнителей. Однако для целенаправленного регулирования состава и свойств КПМ необходимо исследование комплексной диэлектрической проницаемости не только в слабом, но и в сильном электрическом поле. Это обусловлено тем, что введение в полимерную матрицу модифицирующих добавок неорганического происхождения может обуславливать иное поведение КПМ в сильном электрическом по-

ле вследствие усиления локального поля на границах раздела полимерная матрица – наполнитель [2].

Так, в [1] была сделана оценка величины локального поля для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), наполненного порошком цирконата титаната свинца (ЦТС) по формуле Лорентца. При концентрации ЦТС  $C=40$  об. % локальное поле в неполярной матрице увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с  $E_0$ , что может приводить к локальному пробое диэлектрика в сильном электрическом поле.

Очевидно, что усиление поля в локальном объеме диэлектриков должно приводить к снижению их электрической прочности в любом диапазоне частот внешнего электрического поля. То есть, повышение электрофизических характеристик (удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  и диэлектриче-

ской проницаемости) за счет введения модифицирующих добавок при напряженности внешнего электрического поля  $E \leq 10^4$  В/м может давать ложную информацию о возможном поведении КПМ в области сильных электрических полей.

В этой связи целью данной работы являлось исследование влияния напряженности внешнего электрического поля на действительную  $\varepsilon'$  и мнимую  $\varepsilon''$  составляющие комплексной диэлектрической проницаемости полиэтилена, наполненного ультрадисперсным порошком цирконата титаната свинца (ЦТС) и установление взаимосвязи между параметрами спектра диэлектрической релаксации и электрической прочностью КПМ.

#### Методика эксперимента и образцы

Объектами исследования являлись КПМ на основе полиэтилена низкой плотности (10803-020 ГОСТ 16337-77). В качестве наполнителя использовался ультрадисперсный порошок ЦТС, со средним размером сферических частиц около 1 мкм. Диэлектрическая проницаемость ЦТС  $\varepsilon = 1600 \dots 1700$  [3]. Концентрация наполнителя в полимерной матрице изменялась от 10 до 40 об. %, т. к. при большем наполнении резко ухудшаются физико-механические свойства КПМ.

Образцы для измерений комплексной диэлектрической проницаемости представляли собой плоскопараллельные пластины диаметром от 50 до 75 мм. Толщина образцов  $\Delta$  изменялась от 0,25 до 1,2 мм. Точность измерения толщины образцов составляла  $\pm 1$  мкм, а разброс значений  $\Delta$  под измерительным электродом не превышал 2 %. Для обеспечения контакта между измерительными электродами и образцом на его поверхности наносились электроды из серебра. Электрическое сопротивление слоя серебра не превышало 3 Ом.

Измерение  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  КПМ осуществлялось в стандартной системе электродов с помощью измерительного моста Haefely Trench Tettex AG Instrument при частоте внешнего электрического поля 50 Гц в диапазоне от 2 до 11 кВ. Погрешность измерения  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  не превышала 2 и 5 %, соответственно.

Образцы для определения пробивного напряжения ( $U_{пр}$ ) при  $\Delta > 0,5$  мм изготавливались методом горячего прессования с углублением, по форме соответствующим форме высоковольтного электрода. Для исключения скользящих разрядов по поверхности и повышения напряжения возникновения частичных разрядов образцы помещались в ячейку, заполненную трансформаторным маслом с электрической прочностью не менее 50 кВ/мм. Испытания образцов производились в однородном электрическом поле. Пробой образцов осуществлялся при плавном подъеме переменного напряжения  $f = 50$  Гц со скоростью 2 кВ/с. Измерение пробивного напряжения производилось с помощью электростатического киловольтметра С-196 с классом точности 1,0. При соответствующей тол-

щине испытывалось не менее 10 образцов. Доверительный интервал для среднего значения  $U_{пр}$  и электрической прочности  $E_{пр}$  образцов рассчитывался по формуле [4]:

$$\Delta(U_{пр}; E_{пр}) = \pm t_{\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \quad (1)$$

где  $t_{\alpha}$  – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 95 %;  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение  $U_{пр}$  или  $E_{пр}$ ;  $N$  – общее количество образцов данной толщины.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что введение мелкодисперсного наполнителя в объем полимера существенно модифицирует его структуру и свойства за счет межфазных взаимодействий и образования граничного слоя вблизи частиц наполнителя [5, 6]. При этом стабильные свойства наполненных полимеров могут быть получены лишь при определенной степени гетерогенности системы полимер-наполнитель. В [1] показано, что при наполнении ПЭНП порошком сегнетоэлектрической керамики ЦТС с объемной концентрацией  $C = 40$  об. % эффективное значение действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'_{эфф}$  при частоте 50 Гц возрастает почти в 5 раз по сравнению с ПЭНП. Кроме того, необходимо учитывать, что в отличие от ПЭНП, диэлектрическая проницаемость которого не зависит от напряженности внешнего электрического поля, ЦТС является сегнетоэлектриком, для которого характерно наличие доменной поляризации, обуславливающей нелинейную зависимость  $\varepsilon = f(E)$ .

Результаты исследования зависимостей  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\varepsilon' = f(E)$  КПМ показали, что при концентрации ЦТС  $C = 10$  об. % (табл. 1) повышение напряженности внешнего электрического поля или уровня испытательного напряжения (при одной и той же толщине диэлектрика) в 3,5 раза приводит к увеличению  $\varepsilon'$  примерно на 1 %, а  $\varepsilon''$  – в 3,5 раза. При  $C = 30$  и 40 об. % (табл. 2, 3)  $\varepsilon'$  возрастает на 20 и 30 %, соответственно, а  $\varepsilon''$  – в 5...6 раз.

Увеличение действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, особенно при  $C \geq 30$  об. %, свидетельствует о том, что дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости КПМ при фиксированной частоте внешнего электрического поля обусловлена прежде всего нелинейной зависимостью поляризации от напряженности поля в керамической фазе. Причем, наиболее существенным здесь является тот результат, что зависимость  $\varepsilon' = f(\varepsilon')$  на комплексной плоскости до и после определенного уровня воздействующего напряжения аппроксимируется двумя функциями: линейной – при  $U \leq U_{ок}$  и дебаевской – при  $U > U_{ок}$ , где  $U_{ок}$  – значение напряжения при котором начинается нелинейная зависимость  $\varepsilon' = f(\varepsilon')$ , рис. 1.

**Таблица 1.** Результаты измерений  $\varepsilon'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\varepsilon''$  для композиции ПЭ+10 об. % ЦТС ( $\Delta=357$  мкм)

$U$ , кВ	$\varepsilon'$	$\operatorname{tg} \delta, 10^{-2}$	$\varepsilon''$
2,0	3,325	0,32	0,011
2,5	3,330	0,37	0,012
3,0	3,333	0,42	0,014
3,5	3,337	0,50	0,017
4,0	3,341	0,55	0,018
4,5	3,343	0,63	0,021
5,0	3,347	0,70	0,023
5,5	3,350	0,78	0,026
6,0	3,354	0,90	0,030
6,5	3,359	1,02	0,034
7,0	3,363	1,09	0,037

**Таблица 2.** Результаты измерений  $\varepsilon'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\varepsilon''$  для композиции ПЭ+30 об. % ЦТС ( $\Delta=542$  мкм)

$U$ , кВ	$\varepsilon'$	$\operatorname{tg} \delta, 10^{-2}$	$\varepsilon''$
2,0	8,021	3,00	0,241
2,5	8,182	4,00	0,327
3,0	8,319	4,55	0,379
3,5	8,420	5,56	0,468
4,0	8,550	6,60	0,564
4,5	8,626	8,50	0,733
5,0	8,756	10,2	0,893
5,5	8,782	11,5	1,010
6,0	9,011	14,2	1,280
6,5	9,300	16,7	1,553
7,0	9,436	17,8	1,680
7,5	9,695	18,9	1,832

**Таблица 3.** Результаты измерений  $\varepsilon'$ ,  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\varepsilon''$  для композиции ПЭ+40 об. % ЦТС ( $\Delta=584$  мкм)

$U$ , кВ	$\varepsilon'$	$\operatorname{tg} \delta$	$\varepsilon''$
2,0	12,405	0,050	0,620
2,5	12,709	0,065	0,826
3,0	13,099	0,079	1,035
3,5	13,480	0,100	1,348
4,0	13,545	0,110	1,490
4,5	13,929	0,150	2,089
5,0	14,262	0,170	2,425
5,5	14,688	0,200	2,938
6,0	15,223	0,200	3,045
6,5	15,534	0,200	3,107
7,0	16,041	0,200	3,208

Формально, при  $U \leq U_{0к}$ , зависимости  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$ , рис. 1, описываются уравнениями прямых линий с коэффициентом корреляции  $R^2 \geq 0,98$ :

$$\varepsilon'' = 0,5056 \cdot \varepsilon' - 1,6709; (C=10 \text{ об. } \%), \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = 0,6027 \cdot \varepsilon' - 4,6063; (C=30 \text{ об. } \%); \quad (3)$$

$$\varepsilon'' = 0,6621 \cdot \varepsilon' - 7,5998; (C=40 \text{ об. } \%). \quad (4)$$

Соответственно, при  $U > U_{0к}$  зависимости  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$  описываются уравнениями окружности:

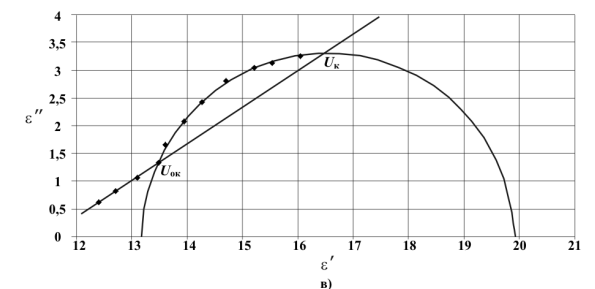
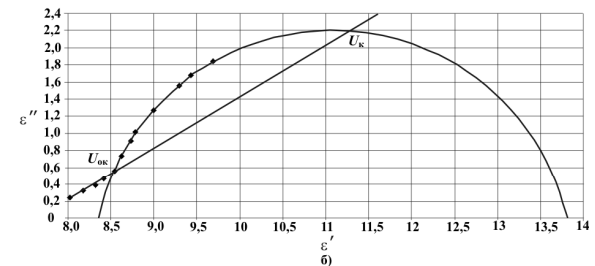
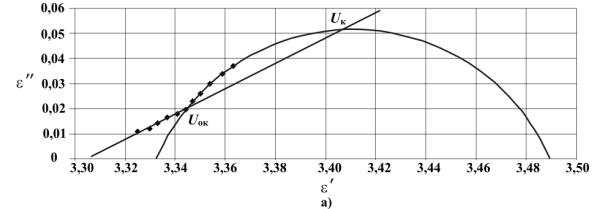
$$(\varepsilon' - 3,411)^2 + (\varepsilon'' + 0,034)^2 = 0,00734; (C=10 \text{ об. } \%); \quad (5)$$

$$(\varepsilon' - 11,08)^2 + (\varepsilon'' + 0,587)^2 = 7,784; (C=30 \text{ об. } \%); \quad (6)$$

$$(\varepsilon' - 16,54)^2 + (\varepsilon'' + 0,0517)^2 = 11,325; (C=40 \text{ об. } \%). \quad (7)$$

Прямая линия пересекает полуокружность в двух точках. Первая точка пересечения соответствует значению напряжения  $U_{0к}$ , выше которого

начинается нелинейная зависимость  $\varepsilon''=f(U)$ , вторая – соответствует уровню напряжения  $U_{к}$ , при котором наблюдаются максимальные значения  $\varepsilon''_{\max}$  и  $\operatorname{tg} \delta_{\max} = \varepsilon''_{\max} / \varepsilon'_{ц}$ , где  $\varepsilon'_{ц}$  – значение действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости, соответствующее центру полуокружности.



**Рис. 1.** Зависимости  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$  для КПП на основе ПЭНП с различной концентрацией наполнителя ЦТС: а) 10; б) 30; в) 40 об. %. Диапазон от 2,0 до 7,5 кВ

С другой стороны, линейная часть зависимости  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$  при  $U \leq U_{0к}$  описывается уравнением:

$$\varepsilon_i'' = \bar{\alpha} \varepsilon_i' U_i / U_{0к}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_i''$  и  $\varepsilon_i'$  – значения мнимой и действительной составляющих комплексной диэлектрической проницаемости при  $i$ -ом уровне напряжения  $U_i$ ;  $\bar{\alpha}$  – коэффициент пропорциональности.

Нелинейная часть зависимости  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$  при  $U > U_{0к}$  с достаточно хорошим приближением аппроксимируется уравнением дебаевского типа:

$$\varepsilon_i'' = \frac{\Delta \varepsilon}{1 + (U_{к} / U_i)^2}, \quad (9)$$

где  $\Delta \varepsilon$  – ширина дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости.

При  $U_i = U_{0к}$   $\varepsilon_i' = \varepsilon'_{ц}$ , а  $\varepsilon_i'' = \varepsilon''_{\max}$ , поэтому точка пересечения (8) и (9) должна соответствовать условию

$$\bar{\alpha} \varepsilon_i' U_i / U_{0к} \frac{\Delta \varepsilon}{1 + (U_{к} / U_i)^2} = \frac{\Delta \varepsilon}{2}. \quad (10)$$

Так как  $\Delta \varepsilon = 2 \cdot \varepsilon''_{\max}$ , то из (10) находим

$$U_{к} = U_{0к} \varepsilon''_{\max} / (\varepsilon'_{ц} \bar{\alpha}) = U_{0к} \operatorname{tg} \delta_{\max} / \bar{\alpha}, \quad (11)$$

здесь  $\bar{\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^N \operatorname{tg} \delta_i U_i / U_{0к}}{N}$ , где  $\operatorname{tg} \delta_i$  – значение тангенса угла диэлектрических потерь при  $U_i$ ;  $N$  – количество дискретных измерений.

Для КПМ с различным объемным содержанием наполнителя значения  $\bar{\alpha}$ ,  $\varepsilon''_{\max}$  и  $\varepsilon'_{\text{II}}$  рассчитанные из (2)–(9), составляют:  $\bar{\alpha}=0,0073$ ;  $\varepsilon''_{\max}=0,05$ ;  $\varepsilon'_{\text{II}}=3,41$  – при  $C=10$  об. %;  $\bar{\alpha}=0,00796$ ;  $\varepsilon''_{\max}=2,2$ ;  $\varepsilon'_{\text{II}}=11,2$  – при  $C=30$  об. % и  $\bar{\alpha}=0,1182$ ;  $\varepsilon''_{\max}=3,5$ ;  $\varepsilon'_{\text{II}}=16,3$  – при  $C=40$  об. %.

Результаты расчета  $U_{0к}$ ,  $U_k$ ,  $E_{0к}=U_{0к}/\Delta$ ,  $E_k=U_k/\Delta$ ,  $\varepsilon_{0к}$  и  $\varepsilon_k=\varepsilon'_{\text{II}}$  для КПМ различной толщины приведены в табл. 4, где  $V=S\Delta=\pi r^2 \cdot \Delta$  – объем диэлектрика, ограниченный площадью измерительного электрода с радиусом  $r=20$  мм.

**Таблица 4.** Расчетные значения критических параметров для КПМ основе ПЭНП с различной концентрацией наполнителя

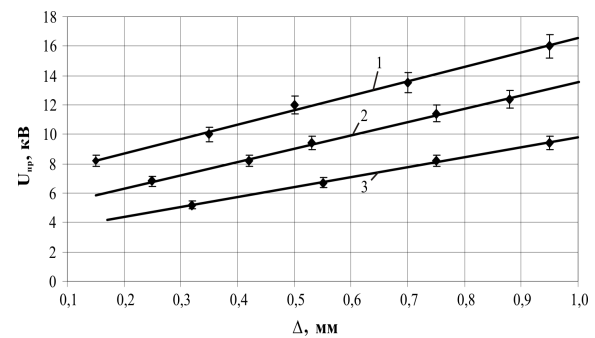
C, об. %	$U_{0к}$ , $10^3$ В	$U_k$ , $10^3$ В	$E_{0к}$ , $10^6$ В/м	$E_k$ , $10^6$ В/м	$\varepsilon_{0к}$	$\varepsilon_k$	Примечание
10	4,182	8,365	16,73	33,46	3,35	3,41	$\Delta=2,5 \cdot 10^{-4}$ м; $V=3,14 \cdot 10^{-7}$ м <sup>3</sup> ;
	5,0	10,0	14,0	28,0			$\Delta=3,57 \cdot 10^{-4}$ м; $V=4,486 \cdot 10^{-7}$ м <sup>3</sup> ;
	5,9	11,83	11,80	23,66			$\Delta=5 \cdot 10^{-4}$ м; $V=6,283 \cdot 10^{-7}$ м <sup>3</sup> ;
	8,365	16,73	8,37	16,73			$\Delta=1 \cdot 10^{-3}$ м; $V=1,257 \cdot 10^{-6}$ м <sup>3</sup> ;
30	2,925	7,344	9,75	24,45	8,55	11,2	$\Delta=3 \cdot 10^{-4}$ м; $V=3,767 \cdot 10^{-7}$ м <sup>3</sup> ;
	4,0	9,873	7,38	18,20			$\Delta=5,42 \cdot 10^{-4}$ м; $V=6,81 \cdot 10^{-7}$ м <sup>3</sup> ;
	4,705	11,611	6,274	15,48			$\Delta=7,5 \cdot 10^{-4}$ м; $V=9,42 \cdot 10^{-7}$ м <sup>3</sup> ;
	5,434	13,41	5,434	13,41			$\Delta=1 \cdot 10^{-3}$ м; $V=1,257 \cdot 10^{-6}$ м <sup>3</sup> ;
40	2,77	4,923	9,814	17,58	13,55	16,3	$\Delta=2,8 \cdot 10^{-4}$ м; $V=3,518 \cdot 10^{-7}$ м <sup>3</sup> ;
	4,0	7,267	6,85	12,44			$\Delta=5,84 \cdot 10^{-4}$ м; $V=7,338 \cdot 10^{-7}$ м <sup>3</sup> ;
	4,768	8,664	5,745	10,44			$\Delta=8,3 \cdot 10^{-4}$ м; $V=1,043 \cdot 10^{-6}$ м <sup>3</sup> ;
	5,234	9,51	5,234	9,51			$\Delta=1 \cdot 10^{-3}$ м; $V=1,257 \cdot 10^{-6}$ м <sup>3</sup> ;

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости средних значений пробивного напряжения  $U_{пр}$  КПМ от толщины. Видно, что при одной и той же толщине диэлектрика  $\Delta=1$  мм повышение концентрации наполнителя в 4 раза приводит к уменьшению  $U_{пр}$  примерно в 1,7 раза.

При сравнении экспериментальных данных (рис. 2) с результатами расчета (табл. 5) можно заметить, что значения  $U_{пр}$  (в пределах доверитель-

ных границ) соответствуют  $U_k$ , рассчитанным по (11).

Это означает, что  $U_{0к}$  соответствует напряжению начала ионизационных процессов в КПМ за счет усиления локального поля на границе раздела полимер – наполнитель, а  $U_k$  является критическим уровнем напряжения, при котором происходит пробой диэлектрика. Другой интересный факт заключается в том, что средние значения  $\varepsilon_{0к}$  и  $\varepsilon_k$  для КПМ различной толщины, соответствующие  $U_{0к}$  и  $U_k$  с ошибкой, не превышающей 5 %, являются величинами постоянными и зависящими только от концентрации наполнителя в полимерной матрице.



**Рис. 2.** Зависимость  $U_{пр}=f(\Delta)$  для КПМ на основе ПЭНП с различной концентрацией наполнителя: 1) 10; 2) 30; 3) 40 об. %

Отметим, что установленные закономерности изменения действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости от напряженности внешнего электрического поля при  $f=50$  Гц с достоверностью 95 % позволяют прогнозировать величину пробивного напряжения или электрической прочности КПМ на основе ПЭНП без их пробоя.

### Заключение

В композиционных полимерных материалах на основе полиэтилена низкой плотности наблюдаются две области дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости: при напряженности поля  $E < E_{0к}$  связь между мнимой и действительной составляющими комплексной диэлектрической проницаемости описывается линейной функцией, а при  $E \geq E_{0к}$  – функцией дебаевского типа. Пробой диэлектриков наблюдается тогда, когда мнимая составляющая комплексной диэлектрической проницаемости в нелинейной области достигает максимального значения  $\varepsilon''_{\max} = \Delta \varepsilon / 2$ . Оценка параметров в линейной и нелинейной областях спектра диэлектрической релаксации позволяет рассчитать электрическую прочность композиционных полимерных материалов с достоверностью не менее 95 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гефле О.С., Лебедев С.М., Ткаченко С.Н. Применение метода диэлектрической спектроскопии для контроля состояния полимерных диэлектриков в электрическом поле // Известия томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 2. – С. 114–117.
2. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
3. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого и др. – 3-е изд. перераб. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – Т. 1. – 368 с.
4. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. – М.: Наука, 1981. – 720 с.
5. Липатов Ю.С. Структура, свойства наполненных полимерных систем и методы их оценки // Пластмассы. – 1976. – № 11. – С. 6–10.
6. Lewis T.J. Interfaces and nanodielectrics are synonymous // Proc. Intern. Conf. on Solid Dielectrics. – Toulouse, France, July 5–9, 2004. – V. 2. – P. 792–795.

Поступила 14.04.2008 г.

УДК 535.215.12

## ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПИРО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Б.Х. Каримов

Ферганский государственный университет, Узбекистан

E-mail: karimov1948@rambler.ru

Обнаружен и исследован фотовольтаический эффект в пиро- и пьезоэлектрических кристаллах. Определены фотовольтаические коэффициенты  $k_{ijk}$  для пьезоэлектрических кристаллов ZnO и кубических кристаллов ZnS. Определены величины  $K_{31}=2 \cdot 10^{-10}$  А·см·(Вт)<sup>-1</sup>,  $K_{33}=2 \cdot 10^{-9}$  А·см·(Вт)<sup>-1</sup> при  $\lambda=460$  нм и  $K_{31}=1 \cdot 10^{-10}$  А·см·(Вт)<sup>-1</sup>,  $K_{33}=3 \cdot 10^{-10}$  А·см·(Вт)<sup>-1</sup> при  $\lambda=600$  нм для ZnO, а также фотовольтаический коэффициент  $K_{14}=2 \cdot 10^{-9}$  А·см·(Вт)<sup>-1</sup> для кубических кристаллов ZnS.

## Ключевые слова:

Фотовольтаический эффект, фотовольтаический ток, фотовольтаический тензор, фотовольтаические коэффициенты, пиро-электрический кристалл, ZnO, ZnS, спектральное распределение, оптическое поглощение.

## Введение

При освещении короткозамкнутого сегнетоэлектрика через него протекает стационарный ток, который в [1, 2] назван фотовольтаическим. Было показано, что именно фотовольтаический ток приводит к аномальному фотовольтаическому (АФ) эффекту в сегнетоэлектрике.

Аномальный фотовольтаический эффект, обнаруженный для сегнетоэлектриков впервые в [1, 2], является частным случаем АФ эффекта, описываемого для кристаллов без центра симметрии тензором третьего ранга  $\alpha_{ijk}$  [2, 3]

$$J_i = \alpha_{ijk} E_j E_k^* \quad (1)$$

Согласно (1), при равномерном освещении линейно поляризованным светом однородного кристаллов без центра симметрии (сегнето-, пиро- или пьезоэлектрического кристалла) в нем возникает фотовольтаический ток  $J_i$ , знак и величина которого зависят от ориентации вектора поляризации света с проекциями  $E_j$ ,  $E_k^*$ .

Компоненты тензора  $\alpha_{ijk}$  отличны от нуля для 20 ацентричных групп симметрии. Если электроды кристалла разомкнуть, то фотовольтаический ток  $J_i$

генерирует фотонапряжение  $U_i = \frac{J_i}{\sigma_T + \sigma_\phi} l$ , где  $\sigma_T$

и  $\sigma_\phi$  соответственно темновая и фотопроводимость,  $l$  – расстояние между электродами. Генерируемые фотонапряжения достигают  $10^3 \dots 10^5$  В.

В соответствии с (1) и симметрией точечной группы кристалла можно написать выражения для фотовольтаического тока  $J_i$ . Сравнение экспериментальной угловой зависимости  $J_i(\beta)$  с (1) позволяет определить фотовольтаический тензор  $\alpha_{ijk}$  или

фотовольтаический коэффициент  $K_{ijk} = \frac{1}{\alpha^*} \alpha_{ijk}$  ( $\alpha^*$  – коэффициент поглощения света).

## 1. АФ эффект в пьезоэлектрических кристаллах ZnO

Все исследуемые кристаллы без центра симметрии представляли собой диэлектрики с широкой запрещенной зоной ( $E_g=2 \dots 7$  эВ) и низкой проводимостью ( $\sigma=10^{-8} \dots 10^{-13}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Поэтому требования, которые предъявлялись к методике эксперимента, в первую очередь обуславливались малыми величинами измеряемых токов ( $10^{-9} \dots 10^{-15}$  А).

В работе использовался двухэлектродный метод непосредственного отклонения [2].

К кристаллам ZnO – полупроводникового соединения группы A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, обладающего высокой пьезоэлектрической активностью, проявляется повышенный интерес в связи возможностью их исполь-